

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-106875

(43)Date of publication of application : 08.04.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number : 02-221379

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1990

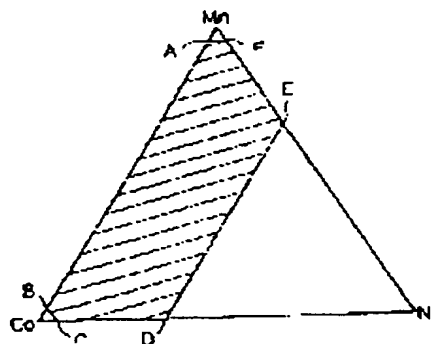
(72)Inventor :  
NOGUCHI MINORU  
SATO KENJI  
DEMACHI ATSUSHI  
MIYASHITA KOICHI

## (54) POSITIVE POLE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce an inner resistance and improve a utilization factor by letting oxide of Mn, Co and Ni within a specified range of atomic ratios be included.

CONSTITUTION: Oxide of Mn, Co and Ni within a range surrounded by a point A (Mn=95%, Co=5%, Ni=0%), point B (Mn=5%, Co=95%, Ni=0%), point C (Mn=0%, Co=95%, Ni=5%), point D (Mn=0%, Co=66%, Ni=34%), point E (Mn=66%, Co=0%, Ni=34%), point F (Mn=95%, Co=0%, Ni=5%) as shown by atomic ratios is included. By using the oxide of composition within this range, electron conductivity of a positive pole including manganese can be improved. An inner resistance of a lithium secondary battery can thus be reduced, and a utilization factor can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

第2561556号

(45)発行日 平成8年(1996)12月11日

(24)登録日 平成8年(1996)9月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01M 4/58			H01M 4/58	

請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号	特願平2-221379	(73)特許権者	999999999 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山2丁目1番1号
(22)出願日	平成2年(1990)8月24日	(72)発明者	野口 実 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所和光研究所内
(65)公開番号	特開平4-106875	(72)発明者	佐藤 健児 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所和光研究所内
(43)公開日	平成4年(1992)4月8日	(72)発明者	出町 敦 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所和光研究所内
		(72)発明者	宮下 公一 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所和光研究所内
		(74)代理人	弁理士 白井 重隆
		審査官	鈴木 正紀

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とするリチウム二次電池用正極活物質において、下記組成式(1)で表され、かつMn、Co、Niの原子比が、添付第1図に示す点A( $x=0.95$ 、 $y=0.05$ 、 $z=0$ )、点B( $x=0.05$ 、 $y=0.95$ 、 $z=0$ )、点C( $x=0$ 、 $y=0.95$ 、 $z=0.05$ )、点D( $x=0$ 、 $y=0.66$ 、 $z=0.34$ )、点E( $x=0.66$ 、 $y=0$ 、 $z=0.34$ )、点F( $x=0.95$ 、 $y=0$ 、 $z=0.05$ )で囲まれる範囲内(但し、 $z=0$ である範囲、および $y=0$ であって、 $x$ が $0.75 \sim 0.95$ 、かつ $z$ が $0.05 \sim 0.25$ である範囲を除く)にある酸化物であって、酸素雰囲気下で焼成されてなるリチウム二次電池用正極活物質。

$\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$  ..... (1)  
( $x+y+z=1$ )

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とするリチウム二次電池用正極活物質に関する。

【従来の技術】

従来、リチウム二次電池などの非水電解質系二次電池の正極活物質として、例えば五酸化バナジウムおよび超電力の低い二硫化チタンや、そのほか電子導電性が比較的低い二酸化マンガンなどが使用されている。

【発明が解決しようとする課題】

ところで、前述したような五酸化バナジウムおよび二硫化チタンを正極活物質として使用した場合には、材料コストが高張って電池が高価となったり、二硫化チタンのように超電力が低く電池特性上も好ましくないため、通常、安価で良好な超電力が得られる前記二酸化マ

3

ンガンが汎用されている。

しかし、この二酸化マンガンの正極活物質は、前述したように電子導電性が比較的低いために、電池の内部抵抗が高くなり、また正極での電極反応 ( $\text{MnO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiMnO}_2$ ) が充分に進まず、利用率が低下していた。

本発明は、マンガンを含む正極の電子導電性を向上させることにより、内部抵抗の低下および利用率の向上を図ることができるリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、リチウムまたはリチウム合金を負極活物質とするリチウム二次電池用正極活物質において、下記組成式 (I) で表され、かつ Mn、Co、Ni の原子比が、添付第 1 図に示す点 A ( $x=0.95$ ,  $y=0.05$ ,  $z=0$ )、点 B ( $x=0.05$ ,  $y=0.95$ ,  $z=0$ )、点 C ( $x=0$ ,  $y=0.95$ ,  $z=0.05$ )、点 D ( $x=0$ ,  $y=0.66$ ,  $z=0.34$ )、点 E ( $x=0.66$ ,  $y=0$ ,  $z=0.34$ )、点 F ( $x=0.95$ ,  $y=0$ ,  $z=0.05$ ) で囲まれる範囲内 (但し、 $z=0$  である範囲、および  $y=0$  であって、 $x$  が  $0.75 \sim 0.95$ 、かつ  $z$  が  $0.05 \sim 0.25$  である範囲を除く) にある酸化物であって、酸素雰囲気下で焼成されてなるリチウム二次電池用正極活物質を提供するものである。

$\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$  ..... (I)

( $x+y+z=1$ )

本発明の正極活物質において、Mn、Co、Ni の原子比は、点 A  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  D  $\rightarrow$  E  $\rightarrow$  F  $\rightarrow$  A で囲まれる範囲内 (但し、 $z=0$  である範囲、および  $y=0$  であって、 $x$  が  $0.75 \sim 0.95$ 、かつ  $z$  が  $0.05 \sim 0.25$  である範囲を除く) にあり、点 A  $\sim$  F 線上より Mn が多くなると、電気伝導度が低下し、 $\text{MnO}_2$  と同等の利用率となり、また点 B  $\sim$  C 線上より Co が多くなると、サイクル安定性が著しく劣化し、さらに点 D  $\sim$  E 線上より Ni が多くなると放電容量が著しく低下するため、いずれも好ましくない。

本発明では、前記点 A  $\sim$  F の範囲 (但し、 $z=0$  である範囲、および  $y=0$  であって、 $x$  が  $0.75 \sim 0.95$ 、かつ  $z$  が  $0.05 \sim 0.25$  である範囲を除く) の原子比の酸化物を使用することでマンガンを含む正極の電子導電性を向上させることができ、これによりリチウム二次電池の内部抵抗の低下および利用率の向上を図ることができる。

この正極活物質を用いて正極を作製する場合、正極活物質の粒径は必ずしも制限されないが、平均粒径が  $5 \mu\text{m}$  以下のものを用いることにより高性能の正極を作ることができる。この場合、これらの粉末に対し、アセチレンブラックなどの導電剤やフッ素樹脂粉末などの結着剤などを添加混合し、有機溶剤で混練りし、ロールで圧延し、乾燥するなどの方法により正極を作製することができる。なお、導電剤の混合量は、正極活物質 100 重量部に対し  $5 \sim 50$  重量部、特に  $7 \sim 10$  重量部とすることができ、本発明にあってはその正極活物質の導電性が良好であるため、導電剤使用量を少なくすることができる。ま

4

た、結着剤の配合量は前記正極活物質 100 重量部に対して  $5 \sim 10$  重量部とすることが好ましい。

本発明の正極活物質は、例えば炭酸リチウム、炭酸マンガンおよび炭酸コバルトの混合物中にエタノールなどの有機溶媒を加えて、ボールミルなどの粉碎手段で粉碎し、乾燥後、酸素雰囲気下で温度  $750 \sim 950^\circ\text{C}$  で  $2 \sim 6$  時間程度焼成し、さらに前記有機溶媒を加えてボールミルで粉碎し、乾燥することによって製造することができる。

10    なお、本発明の正極活物質を用いた二次電池に使用する非水系の電解質としては、正極活物質および負極活物質に対して化学的に安定であり、かつリチウムイオンが正極活物質と電気化学反応をするために移動できる非水物質であればどのようなものでも使用でき、特にカチオンとアニオンとの組み合わせによりなる化合物であって、カチオンとしては  $\text{Li}^+$ 、またアニオンの例としては  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  のような Va 族元素のハロゲン族元素のハロゲン化物アニオン、 $\text{I}^-$  ( $\text{I}_3^-$ )、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  のようなハロゲンアニオン、 $\text{ClO}_4^-$  のような過塩素酸アニオン、 $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SCN}^-$  などのアニオンを有する化合物などを挙げることができるが、必ずしもこれらのアニオンに限定されるものではない。このようなカチオン、アニオンをもつ電解質の具体例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiHF}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  などが挙げられる。

これらのうちでは、特に  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  が好ましい。

30    なお、この非水電解質は、通常、溶媒により溶解された状態で使用され、この場合、溶媒は特に限定されないが、比較的極性の大きい溶媒が良好に用いられる。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグライム類、 $\gamma$ -ブチロラクタンなどのラクトン類、トリエチルホスフェートなどのリン酸エステル類、ホウ酸トリエチルなどのホウ酸エステル類、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物、アセトニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、硫酸ジメチル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ジクロロエタンなどの 1 種または 2 種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキソランおよび  $\gamma$ -ブチロラクタンから選ばれた 1 種または 2 種以上の混合溶媒が好適である。

50    さらに、この非水電解質としては、上記非水電解質を例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドのイソシアネート架橋

5

体、エチレンオキシドオリゴマーを側鎖に持つホスファゼンポリマーなどの重合体中含浸させた有機固体電解質、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiBCl}_4$ などの無機イオン誘導体、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ などのリチウムガラスなどの無機固体電解質を用いることもできる。

本発明の正極活物質を使用したリチウム二次電池を図面を参照してさらに詳細に説明する。

すなわち、本発明の正極活物質を使用したリチウム二次電池は、第2図に示すように開口部10aが負極蓋板20で密封されたボタン形の正極ケース10内を微細孔を有するセパレータ30で区画し、区画された正極側空間内に正極集電体40を正極ケース10側に配置した正極50が収納される一方、負極側空間内に負極集電体60を負極蓋板20側に配置した負極70が収納されたものである。

前記負極70に使用される負極活物質としては、例えばリチウムまたはリチウムを吸蔵、放出可能なリチウム合金が用いられる。この場合、リチウム合金としては、リチウムを含むII a、II b、III a、IV a、V a族の金属またはその2種以上の合金が使用可能であるが、特にリチウムを含むAl、In、Sn、Pb、Bi、Cd、Znまたはこれらの2種以上の合金が好ましい。

前記セパレータ30としては、多孔質で電解液を通したり含んだりすることのできる、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンやポリエチレンなどの合成樹脂製の不織布および編布などを使用することができ

る。なお、符号80は、正極ケース10の内周面に周設されて負極蓋板20を絶縁支持するポリエチレン製の絶縁バックンである。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は必ずしもこの実施例に限定されない。

#### 比較例 1

原子比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Co}=1:0.5:0.5$ になるように $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{CoCO}_3$ を秤量し、これに25重量%のエタノールを加えてボールミルで2時間混合し、そののちこれを乾燥し、酸素雰囲気中において750℃で2時間の熱処理を行ない、次にまた50重量%のエタノールを加えてからボールミルにて12時間粉砕することで粉末の正極活物質( $\text{LiMn}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ )を得た。

得られた正極活物質は、第3図のグラフの線イに示すように、後述する実施例1よりもバルク内のキャリア濃度が低く、その結果、実施例1ほどの高伝導率は得られなかった。また、正極の電子導電性についても実施例1よりも劣るものであり、リチウム二次電池の内部抵抗がより高くなり、実施例1ほどの利用率は得られなかった。

この正極活物質100重量部に、導電剤としてアセチレンブラックを10重量部および接着剤としてテフロンバインダーを10重量部加えて混合したのち、有機溶剤である

6

エタノールで混練りし、圧延ロールで約200 $\mu\text{m}$ に圧延し、150℃で真空乾燥してから所定の径に打ち抜いたものを正極とした。

負極は、所定寸法に打ち抜いたアルミニウム板にリチウムを圧着し、電解液中でアルミニウム-リチウム合金化したものを用い、またプロピレンカーボネートとジエチレングリコールジメチルエーテルの溶媒に $\text{LiClO}_4$ を1モル/lで溶媒したものを電解液として使用し、第1図に示す電池を組み立てた。

この電池を充電放電5mAにおいて放電終止電圧2V、充電終止電圧4Vで充放電を繰り返し、50サイクル目の放電容量は、98Ahr/kgと実施例1ほどの高容量は得られなかった。

#### 実施例 1

正極活物質の材料として原子比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1:0.3:3:0.17:0.5$ の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{CoCO}_3$ 、 $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使用した以外は、比較例1と同様にして正極活物質( $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ )を得た。

得られた正極活物質は、第3図のグラフの線ロに示すように比較例1の場合以上にバルク内のキャリア濃度が増加してより高い導電率が得られ、これにより正極の電子導電性の向上がなされてリチウム二次電池のより以上の内部抵抗の低下および利用率の向上が図れた。

また、この正極活物質を使用して比較例1の場合と同様にして電池を設けたところ、この電池の放電容量は103Ahr/kgと、より良好な結果が得られた。

#### 比較例 2

正極活物質の材料として原子比で $\text{Li}:\text{Mn}=1:1$ の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ を使用した以外は、比較例1および実施例2と同様にして正極活物質( $\text{LiMnO}_2$ )を得た。

得られた正極活物質は、第3図のグラフの線ハに示すようにバルク内のキャリア濃度が低下して低導電率しか得られず、正極の電子導電性が悪くてリチウム二次電池の内部抵抗が高くなり、利用率が低かった。

また、この正極活物質を使用して比較例1および実施例2の場合と同様にして電池を設けたところ、この電池の放電容量は90Ahr/kgと低容量の結果が得られた。

#### 〔発明の効果〕

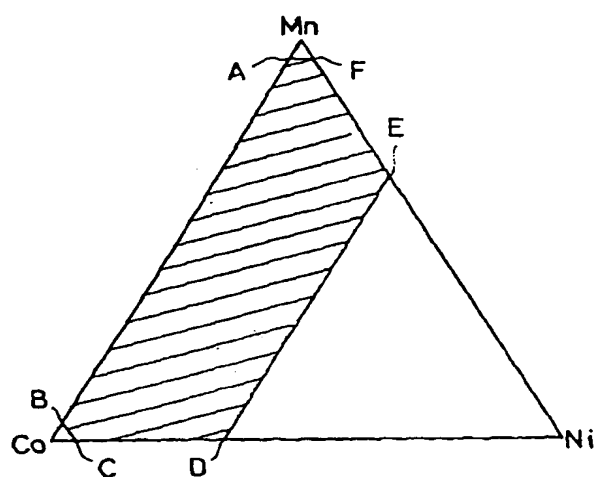
本発明は、このようなものであるためマンガンを含む正極の電子導電性を向上させることにより、内部抵抗の低下および利用率の向上を図ることができるという効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

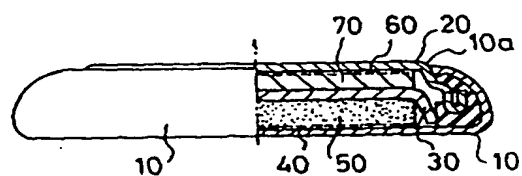
第1図は本発明のリチウム二次電池用正極活物質におけるMn、Co、Niの原子比を示す図、第2図は本発明のリチウム二次電池用正極活物質を使用したリチウム二次電池の一部断面図を含む正面図、第3図はリチウム二次電池用正極活物質の導電率を示すグラフである。

50:正極

【第1図】



【第2図】



【第3図】

